

СЕЛЕКТИВНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Захидова Мавлюда Абдукаримовна,

д.ф.м.н., профессор, Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Аннотация. В настоящей работе, для выявления механизма электронно-колебательного взаимодействия системы «углеродная супрамолекула + поверхность полупроводника» изучены спектры рамановского рассеяния тонкого слоя фуллерена C₆₀ на поверхности оксида цинка, ZnO.

Ключевые слова: фуллерены, наночастицы, гетерогенная среда, селективность, акцептор, электронная связь, рамановское рассеяние, флуоресценция, электрон-фононное взаимодействие.

Взаимодействие молекул (атомов) с поверхностью твёрдого тела является крайне интересной физической задачей, решение которой для различных конкретных случаев может быть основой для разработки эффективных технологий обработки поверхности твердых тел, управления поверхностными химическими реакциями, контроля газовыми потоками и разделении их на разные компоненты, а также повышения эффективности взаимодействия между составными молекулярными слоями в тонкослойных гетероструктурах.

Принципиально новые возможности для изучения взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердого тела открыло появление нового класса физических объектов - углеродных наночастиц (фуллерены, графены, нанотрубки и пр.) [1]. Не встречающиеся свободно в природе и состоящие исключительно из атомов углерода, расположенных в определенной конфигурации, эти наночастицы можно синтезировать в особых, экстремальных физических условиях. Уникальные физическо-химические свойства таких материалов позволяют конструировать на их основе новое поколение приборов и устройств с характеристиками, близкими к предельным.

До конца прошлого века химики считали, что углерод может образовать две аллотропные формы: в виде алмаза или графита. Но, в 1985 году была продемонстрирована возможность синтеза в определенных условиях его третьей формы, в которой четко определенное количество (например, 60, как в молекуле наиболее изученного и широко используемого фуллерена C₆₀) атомов углерода, расположенные в многоугольниках (пяти- и шестиугольники) на квазисферической поверхности, формируют большую, супрамолекулу фуллерена. Количество атомов углерода в такой молекуле, n , всегда четное и определяется правилом $n = 20 + 2m$, где m - число шестиугольников. При этом важно, что в структуре молекулы фуллерена C₆₀ также имеются фрагменты с пятикратной симметрией (пятиугольники), которые, согласно правилам квантовой механики, исключают неорганические свойства у таких молекул. Таким образом, фуллерен C₆₀ является органической молекулой, а кристалл, образованный из таких молекул (фуллерит) – может быть связующим звеном между органическими и неорганическими веществами [2].

Другим очень интересным веществом широко используемое в разработке нанотехнологических устройств является наноразмерные плёнки из ZnO. Технологии производства различных структур из ZnO, например, спрей-пиролиз, позволяет получать тонкие, наноразмерные плёнки с развитой морфологией, что также открывает совершенно новые возможности для изучения нанофизических явлений. Например, подбирая температуру, давление и концентрацию исходного раствора, методом спрей-пиролиза можно получить тонкую плёнку ZnO, имеющей поверхность с наноструктурированным рельефом, который имеет управляемые значения среднестатистических глубины и продольных размеров [3]. Этим достигается значительное увеличение эффективной площади поверхности кристалла при тех же геометрических размерах общей структуры, что способствует повышению быстроты процессов переноса зарядов и/или частиц.

Учитывая вышеописанные физико-химические свойства фуллерена и оксида цинка, организация эффективного взаимодействия между кристаллом ZnO и молекулами C₆₀, расположенными на его поверхности имеет важное практическое значение. Последнее связано с возможностью создания высокоэффективного фотовольтаического устройства, в котором C₆₀, являясь первичным акцептором в молекулярной паре «C₆₀ - порфирин», далее должен переносить полученный от порфирина электрон к вторичному акцептору. В качестве последнего может выступить ZnO, но отсутствие сильной электронной связи между C₆₀ и ZnO является главным препятствием для реализации этой идеи. Для преодоления этой проблемы было предложено метод, в котором используя возможность предварительного окисления C₆₀ с последующим выстраиванием в кристаллическую решетку ZnO, была образована сильная связь между C₆₀ и ZnO. Условия и природа возникновения такой связи были выявлены путем изучения раман-спектров композиции «C₆₀ – ZnO».

В работе изложены экспериментальные результаты изучения физических свойств такой системы, в том числе спектральные характеристики оптического поглощения, рамановского рассеяния и флуоресценции как C₆₀, ZnO, так и всего композита «C₆₀ + ZnO». Показано, как проявляется возникновение взаимодействия между молекулами C₆₀ и поверхностью ZnO в спектрах нерезонансного (НРР) и резонансного (РРР) рамановского рассеяния и флуоресценции. Проанализированы физические процессы, возникающие при селективном действии лазерного излучения на молекулы в гетерогенной среде.

На Рис. 1 представлен обзорный спектр излучения НРР композита из тонкой пленки ZnO, выращенной на подложке из плавленого кварца толщиной 2 мм, сверх которой был нанесен слой низкоконцентрированного (0,1 г/л) раствора C₆₀ в толуоле. Спектр был получен при “мягкой” фокусировке возбуждающего излучения с длиной волны 532 нм. В этом случае размеры области освещения даже лазерным излучением и, естественно, сбора рассеянного излучения очень сильно превышают толщину пленки (около 100 нм). В таких условиях интенсивность излучения НРР, которая собирается из соседних областей толстой (2 мм) кварцевой пластины и/или слоя раствора толуола (≤ 1 мм) должны преобладать по сравнению с излучением НРР, собираемым из тонкой пленки ZnO, также, молекул C₆₀ из-за низкой их концентрации.

В этом спектре, наряду с очень широкой полосой, максимум которой находится при 440 см^{-1} и более узкой полосой, имеющей максимум при 600 см^{-1} , связанных с плавленным кварцем, можно увидеть узкую полосу оксида цинка при 1150 см^{-1} , а также высокоинтенсивные узкие линии толуола на частотах $780, 990, 1020$ и 1600 см^{-1} .

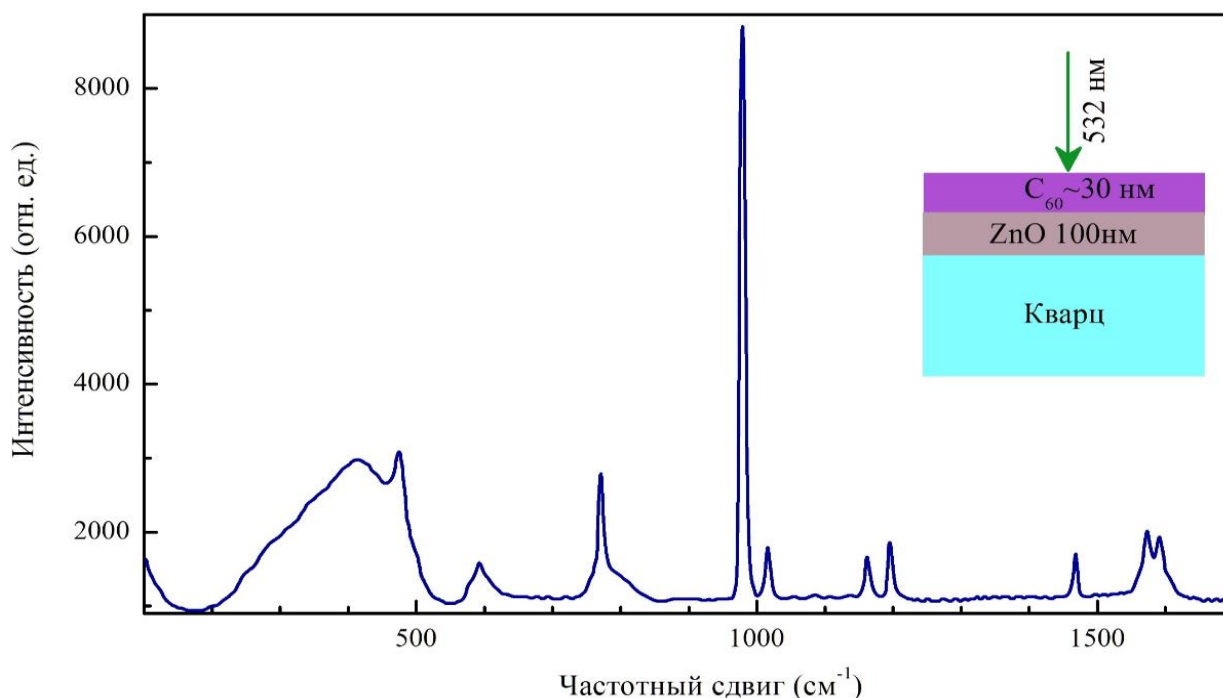


Рис. 1. Обзорный спектр излучения НРР композитом из тонкой пленки ZnO на кварцевой плёнке с нанесенным сверху слоя раствора C₆₀ [4].

Имеется также узкая полоса при 1467 см^{-1} , характерная для фуллерена C₆₀ и связанная с колебаниями пятиугольной грани ее молекулы. Другие, значительно более слабые линии рассеяния вышеуказанных материалов, в связи с низким спектральным разрешением экспериментальной установки и соответствующего взаимного перекрытия этих полос, в вышеуказанном спектре не проявились. Кроме того, на вышеуказанные линии и полосы НРР накладывались практически выделяющиеся линии НРР ZnO при $100, 322, 430$ и 574 см^{-1} , которые незаметны из-за низкого уровня их интенсивности. По сравнению с рамановским рассеянием на подложке. Как можно заметить, по существу, представленный обзорный спектр является суммой спектров, с определенным весом, НРР составных материалов, измеренных в отдельности.

При возбуждении на длине волны 325 нм спектры рамановского рассеяния этих же составных материалов не сильно отличались от предыдущего случая, за исключением пленки ZnO, для которой такое УФ излучение является резонансным. Полученный именно в последнем случае спектр РРР плёнки тонкого слоя ZnO на кварцевой пластинке, показан на Рис. 2. Три, явно выраженные полосы этого спектра с частотными сдвигами максимумов $577\text{ см}^{-1}, 1153\text{ см}^{-1}$ и 1730 см^{-1} соответствуют одно- и многофононным полосам рассеяния

(на продольных фонах симметрии A1). Здесь, за счёт резонанса эффективное рассеяние на фонах LO происходит благодаря сильному фрелиховскому электрон-фононному взаимодействию. При этом можно наблюдать увеличение ширины спектральных полос с увеличением частоты рассеяния.

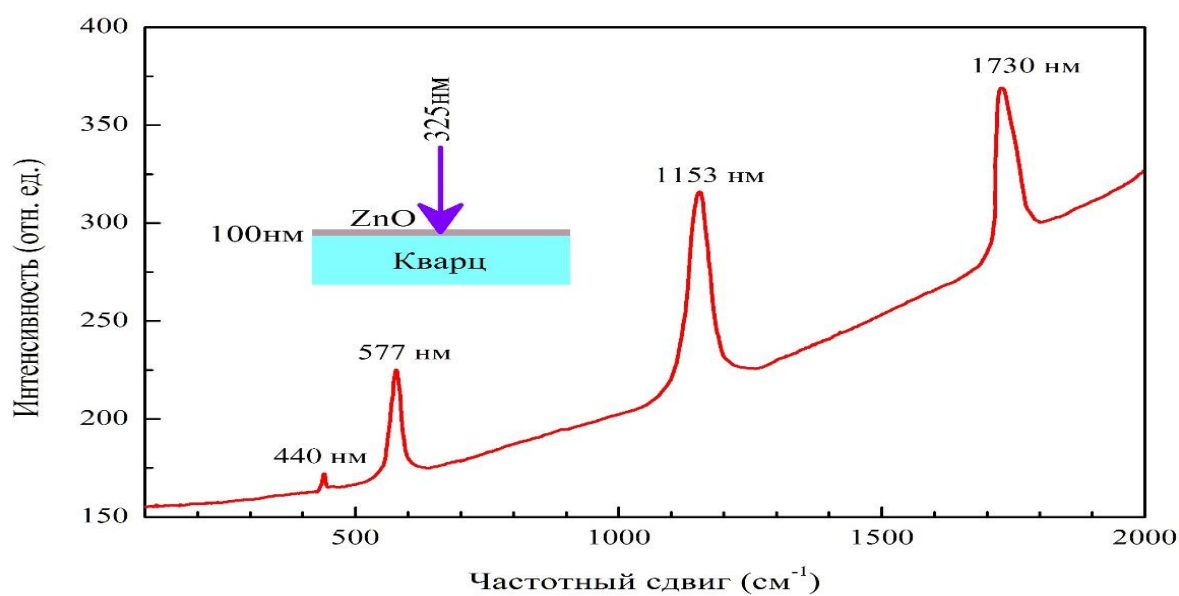
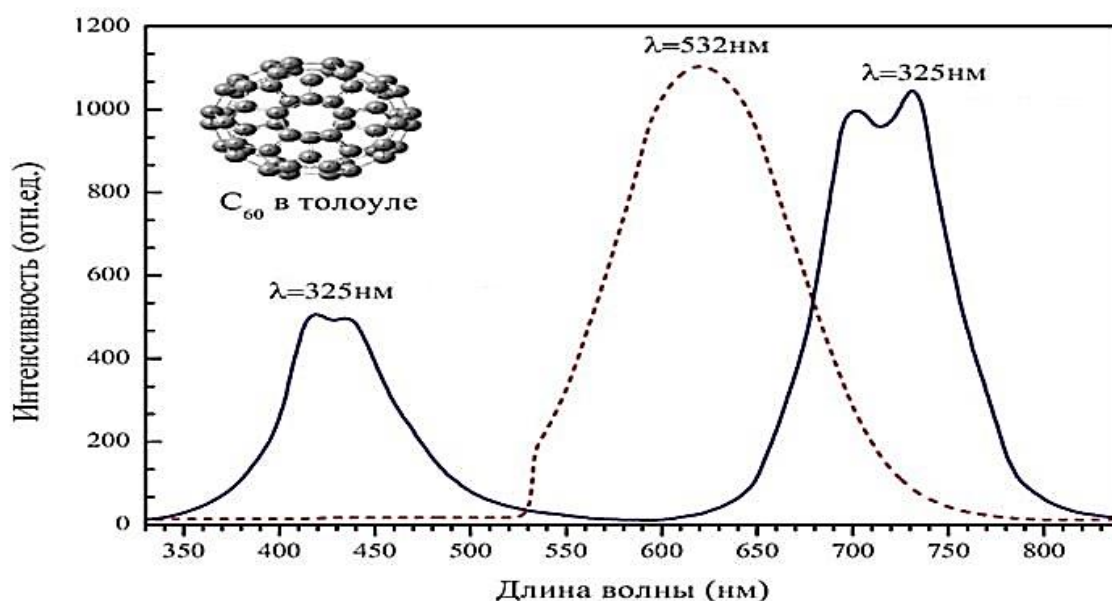


Рис. 2. Спектр РРР, измеренный в плёнке ZnO. Длина волны возбуждения 325 нм [5].

Отметим, что превышение ширины полосы с частотой 1153 см^{-1} над полосой с частотой 577 см^{-1} , тогда как ширина полосы с частотой 1730 см^{-1} не изменяется, является характерным для РРР в ZnO с наноморфологией. При этом заметно высокое значение отношения полных интенсивностей (первых двух полос рассеяния $I_{2LO}/I_{1LO} \sim 2$) свидетельствует о высокой силе внутри зонного фрелиховского электрон-фононного взаимодействия. В отличие от случая с наночастицами с плохим теплоотводом, в нашем случае плёнки ZnO, эффективно отдающей тепло на подложку, изменения частоты РРР не наблюдалось.

Простые расчёты показывают, что при мощности 3 милливатт лазерного излучения с длиной волны 325 нм в плёнке оксида цинка толщиной 100 нм на кварцевой пластинке температура повышается на три-четыре сотен градусов. В этом случае частотный сдвиг резонансного рассеяния должно изменяться значительно меньше, чем в указанном исследовании. Вместе с тем, при размерах нановыступов и нановпадин на поверхности пленки ZnO около 50 нм квантовый размерный эффект также не может вызывать заметные изменения частот наблюдаемых полос. Эти два обстоятельства, по-видимому, объясняют постоянство частотного сдвига РРР 577 см^{-1} .

Флуоресценция фуллерена C60 при возбуждении УФ излучением характеризуется двумя полосами, фиолетовой, с максимумом при ~ 420 нм и красной, с максимумом при ~ 700 нм, которые связаны с переходами из второго и первого синглетного состояния в нулевое: $S_2 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$, соответственно



[4].

Рис. 3. Спектры флуоресценции раствора С60 в толуоле с концентрацией 0,1 г/л: сплошная линия - при возбуждении УФ излучением ($\lambda=325$ нм), штриховая линия – при возбуждении видимым излучением ($\lambda=532$ нм) [6].

А при возбуждении с более длинноволновым излучением (больше, чем длина волны фиолетовой полосы) наблюдается только одна, длинноволновая полоса флуоресценции. И в наших экспериментах, при возбуждении излучениями 325 нм и 532 нм были получены именно такие спектры (Рис. 3). В целом, флуоресценция в С60 характеризуется невысокой интенсивностью из-за низкого её квантового выхода, что связано с особенностями структуры его молекул, а также большой спектральной шириной обеих полос.

Таким образом ни повышение температуры за счёт поглощения лазерного увеличения, ни квантовый размерный эффект в наноструктурированных плёнках ZnO в наших экспериментах не могли вызвать заметные изменения частотного сдвига РРР. И, действительно, последний был постоянным и соответствовал его величине, наблюдаемой в крупнокристаллическом ZnO. Данные по спектроскопии НРР, РРР и тушению флуоресценции в нанокompозите «С60 + ZnO» свидетельствуют о том, что при облучении УФ лазерным излучением в такой системе наряду со структурными изменениями пленки ZnO могут происходить фотоиндуцированные процессы изменения электронных и энергетических свойств. Подобный фотоиндуцированный процесс, возможность которого была рассмотрена ранее, в спектрах рассеяния и флуоресценции проявляется как возникновение соответствующих полос и изменения их интенсивности. Сравнительный анализ спектров, полученных в образцах с различной наноструктурной морфологией и содержанием фуллера С60, позволил сделать выводы о структуре и взаимодействии в интерфейсе ZnO+С60, а также о его колебательных характеристиках. Показано, что слабоинтенсивная полоса 1080 см^{-1} с частотным сдвигом в спектре РР интерфейса ZnO+С60

может служить показателем интенсивности взаимодействия молекул C60 с поверхностью ZnO.

Следует отметить, что, флуоресценция молекул, находящихся в гетерогенных средах, взаимодействующих с поверхностью является информативным инструментом для изучения такого взаимодействия и может характеризовать активность параллельно идущих процессов усвоения световой энергии, а также воздействия внешних условий. Это касается как простых молекул (атомов) на гладкой поверхности стекла, так и биомолекул в биомембранах, по характеристикам флуоресценции можно осуществлять контроль взаимодействия «молекула + поверхность (биомембрана)» в поле излучения.

Список использованной литературы:

1. Dinadayalane T.C., Leszczynski J. Remarkable diversity of carbon-carbon bonds: structures and properties of fullerenes, carbon nanotubes, and graphene // Structural Chemistry. 2010. Vol. 21. PP. 1155-1169.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. СС. 977-1009.
3. Zakhidov E.A., Zakhidova M.A., Kokhkharov A., Nematov Sh.K., Nusretov R.A. Modification of ZnO film surface by C60 molecules: Raman and photoluminescent spectroscopy of the interface ZnO-C60 // Uzbek Physical Journal. 2017. Vol.19, No 4, PP.220-228.
4. Zakhidov E.A, Zakhidov M.A, Kokhkharov A.M, Kuvondikov V.O., Nematov S., Nusretov R. Control of charge transfer in composite under the influence of UV laser radiashin by the methods of raman spectroscopy and photoluminescence. // Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 85, No. 1, 2018. PP. 73-78.
5. Захидова М.А., Нематов Ш.К. Раман спектроскопия взаимодействия молекул с поверхностью твёрдого тела. // Материалы международной конференции «Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниковых микро- и наноструктурах». Фергана, 2023, СС.30-32.
6. Zakhidov E.A, Zakhidov M.A, Kokhkharov A.M, Kuvondikov V.O., Nematov S., Nusretov R. Raman Spectroscopy of Interface between a Thin Nanostructures ZnO Film and Fullerenes C60.// J. Optics and Spectroscopy, Vol.122, №4., USA. 2017 PP. 607-614.